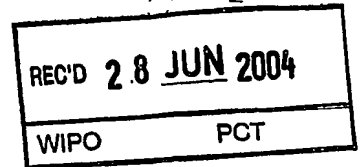


54661

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP200 4 / 0 0 6 2 9 8

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

BEST AVAILABLE COPY

**Aktenzeichen:** 103 30 412.6

**Anmeldetag:** 04. Juli 2003

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
67056 Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Behandlung von Pigmenten in  
partikulärer Form und Verwendung derselben  
bei der Kolorierung von Textil

**IPC:** C 09 B, C 09 D, D 06 Q

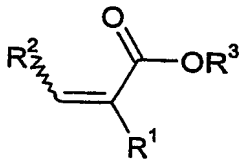
Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. April 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
im Auftrag

Siech

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von Pigmenten in partikulärer Form, umfassend die folgenden Schritte:
- Vermischen von Pigment in partikulärer Form mit mindestens einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff,
  - Dispergieren der so erhältlichen Mischung von Pigment in partikulärer Form und nicht-ionischem oberflächenaktiven Stoff in wässrigem Medium,
  - Polymerisieren mindestens eines ersten Monomers oder Copolymerisation einer ersten Mischung von Comonomeren in Gegenwart einer Dispersion nach b), wobei wasserunlösliches Polymer oder Copolymer an der Oberfläche der Pigmente in partikulärer Form gebildet wird,
  - Hinzufügen mindestens eines zweiten Monomers oder einer zweiten Mischung von Comonomeren und Polymerisation oder Copolymerisation.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt d) ein Polymer oder Copolymer mit einer Glasatemperatur  $T_g$  von etwa  $0^\circ\text{C}$  hergestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt d) ein Polymer oder Copolymer mit einer Glasatemperatur  $T_g$  von  $30^\circ\text{C}$  oder höher hergestellt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Pigmenten in partikulärer Form um organische Pigmente handelt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem ersten Monomer um eine vinylaromatische Verbindung oder um eine Verbindung der allgemeinen Formel I



handelt, wobei in Formel I die Variablen wie folgt definiert sind:

$\text{R}^1$  gewählt aus Wasserstoff, unverzweigtem oder verzweigtem  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl,

$\text{R}^2$  gewählt aus Wasserstoff, unverzweigtem oder verzweigtem  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl,

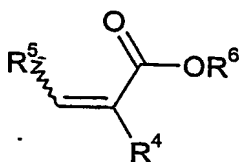
## 2

$R^3$  gewählt aus unverzweigtem oder verzweigtem  $C_4$ - $C_{10}$ -Alkyl.

5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der ersten Mischung von Comonomeren um eine Mischung aus mindestens einer vinylaromatischen Verbindung und mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I handelt.

10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in einer Verbindung der allgemeinen Formel I  $R^1$  und  $R^2$  gleich Wasserstoff gewählt werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als zweites Monomer ein Monomer der allgemeinen Formel II zugesetzt wird,



II

wobei die Variablen in Formel II wie folgt definiert sind:

$R^4$  gewählt aus Wasserstoff, unverzweigtem oder verzweigtem  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,

$R^5$  gewählt aus Wasserstoff, unverzweigtem oder verzweigtem  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,

$R^6$  gewählt aus unverzweigtem oder verzweigtem  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl.

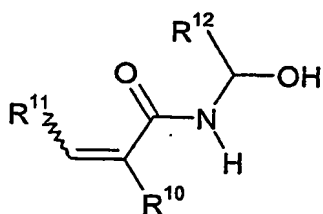
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Mischung von Comonomeren mindestens ein Monomer der allgemeinen Formel II enthält.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass in einer Verbindung der allgemeinen Formel II  $R^4$  gleich Wasserstoff oder Methyl und  $R^5$  gleich Wasserstoff gewählt werden.

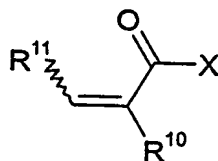
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass in der zweiten Mischung aus Comonomeren mindestens ein Comonomer, ausgewählt aus vinylaromatischer Verbindung und einer Verbindung der allgemeinen Formel I, enthalten ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt d) bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die zweite Mischung von Comonomeren, mindestens einer Verbindung der Formel V a oder V b

3



V a



V b

enthalten sind, wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

R<sup>10</sup> bis R<sup>12</sup> gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff und unverzweigtem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl,

X gewählt aus Wasserstoff, Glycidyl, protonierbaren Gruppen mit tertiären Aminogruppen und enolisierbaren Gruppen mit 1 bis 20 C-Atomen.

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
13. Behandelte Pigmente in partikulärer Form, erhältlich nach einem Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 12.
  14. Verwendung von behandelten Pigmenten in partikulärer Form nach Anspruch 13 zur Kolorierung von Textil.
  15. Verfahren zur Kolorierung von Textil, dadurch gekennzeichnet, dass man textile Substrate mit mindestens einem behandelten Pigment in partikulärer Form nach Anspruch 13 behandelt.
  16. Färbeflotten für die Textilfärbung, enthaltend mindestens ein behandeltes Pigment in partikulärer Form nach Anspruch 13.
  17. Druckpasten für den Textildruck, enthaltend mindestens ein behandeltes Pigment in partikulärer Form nach Anspruch 13.
  18. Kolorierte textile Substrate, erhältlich nach einem Verfahren nach Anspruch 15.

Verfahren zur Behandlung von Pigmenten in partikulärer Form und Verwendung derselben bei der Kolorierung von Textil

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Pigmenten in partikulärer Form, umfassend die folgenden Schritte:

- a) Vermischen von Pigment in partikulärer Form mit mindestens einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff,
- b) Dispergieren der so erhältlichen Mischung von Pigment in partikulärer Form und nicht-ionischem oberflächenaktiven Stoff in wässrigem Medium,
- c) Polymerisieren mindestens eines ersten Monomers oder Copolymerisation einer ersten Mischung von Comonomeren in Gegenwart einer Dispersion nach b), wobei wasserunlösliches Polymer oder Copolymer an der Oberfläche der Pigmente in partikulärer Form gebildet wird,
- d) Hinzufügen mindestens eines zweiten Monomers oder einer zweiten Mischung von Comonomeren und Polymerisation oder Copolymerisation.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß behandelten Pigmente in partikulärer Form zur Herstellung von Farbmittelzubereitungen, insbesondere für Zubereitungen zur Kolorierung von Textil. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Kolorierung von Textil und kolorierte textile Substrate, hergestellt unter Verwendung der erfindungsgemäß behandelten Pigmente in partikulärer Form.

An Farbmittelzubereitungen, die in moderne Verfahren der Kolorierung von Substraten eingesetzt werden sollen, werden anspruchsvolle Anforderungen gestellt. Kolorierte Substrate sollen eine hohe Brillanz der Farben aufweisen, die Kolorierung soll dauerhaft sein, d.h. hohe Echtheiten aufweisen, wie beispielsweise Reibechtheit. In einigen Fällen lässt jedoch die Brillanz bei Kolorierungen noch zu wünschen übrig. Dies gilt beispielsweise bei der Applizierung Bindemittel-haltiger Farbmittelzubereitungen, wenn man Trichromien zu erzeugen wünscht. Man beobachtet häufig eine Migration von Pigmenten während des Trocknungsprozesses, was zu unegalten Färbungen führt. Weiterhin wird beobachtet, dass sich Mischfarben nicht oder nur schlecht erzeugen lassen und mit Pigmentmischungen kolorierte Substrate aufgrund des unterschiedlichen Migrationsverhaltens verschiedener Pigmente mit der Zeit ein ungleichmäßiges Aussehen bekommen. Außerdem lässt in einigen Fällen die Haptik von bedruckten Substraten noch verbessern.

Außerdem müssen die erhaltenen kolorierten Textilien gute Echtheiten, z.B. Reibechtheit, Lichtechtheit, Wasserechtheit, Nassreibechtheit, Waschechtheit und Chemische Reinigungsbeständigkeit aufweisen. Diese Anforderungen gelten auch bei der Kolorierung mit Pigment-haltigen Zubereitungen.

Es gibt Versuche, Pigmente dadurch zu behandeln, dass man sie mit einem Polymer umhüllt. US 3,133,893 offenbart die Umhüllung von Pigmenten, die mit einem oberflächenaktiven Mittel behandelt wurden, mit in einem Polymerisationsschritt hergestelltem Polyacrylnitril, das in Gegenwart des Pigments synthetisiert wird. Die so umhüllten Pigmente lassen sich in Fasern einarbeiten. Zur Anwendung bei der Kolorierung von Substraten sind die haptischen Eigenschaften wie beispielsweise der Griff jedoch für moderne Anforderungen vielfach unbefriedigend.

10 US 4,608,401 offenbart ein Verfahren zur Verkapselung von Pigmenten für Latexfarben, bei dem Pigmentpartikel mit wasserunlöslichen Monomeren und einem Detergenz unter Bedingungen, bei denen keine Scherkräfte wirken, in Wasser dispergiert werden und anschließend den Bedingungen einer Emulsionspolymerisation unterworfen werden. Zur Anwendung bei der Kolorierung von Substraten sind die haptischen Eigenschaften wie beispielsweise der Griff jedoch für moderne Anforderungen vielfach unbefriedigend.

20 US 4,680,200 offenbart ein Verfahren zur Verkapselung von nicht vorbehandelten Pigmenten, bei dem Pigmentpartikel mit Styrol und dem Oligomer Polywet KX-3 der Fa. Uniroyal in Wasser dispergiert werden und anschließend den Bedingungen einer Emulsionspolymerisation unterworfen wird.

25 US 3,544,500 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von mit speziellen Polymeren umhüllten Pigmenten, die dadurch hergestellt werden, dass wasserlösliche Polymere physikalisch am Polymer adsorbiert werden und danach eine nicht-solvatierte Ankerkomponente eingeführt wird. Die Verwendung wasserlöslicher Polymere zum Umhüllen von Pigmenten für Tinten für das Ink-Jet-Verfahren ist jedoch nicht von Vorteil, weil die Umhüllung bei längerer Lagerung der Tinte wieder abgelöst wird. Außerdem sind insbesondere bedruckte Textilien nicht hinreichend nass- und schweißecht, und die Waschechtheit ist ebenfalls in vielen Fällen nicht ausreichend.

30 US 4,608,401 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von umhüllten Pigmenten, welches auf solche Pigmente beschränkt ist, die keine ionischen Ladungen aufweisen. Die genannten Pigmente werden durch eine Suspensionspolymerisation eines Wasserunlöslichen Monomers umhüllt. Zur Anwendung bei der Kolorierung von Substraten sind die haptischen Eigenschaften wie beispielsweise der Griff jedoch für moderne Anforderungen vielfach unbefriedigend.

40 Aus EP-A 1 245 653 ist ein Verfahren zur Herstellung von Tinten für das Ink-Jet-Verfahren bekannt, gemäß dem Pigmentpartikel mit wasserlöslichen Monomeren wie

## 3

beispielsweise Acrylsäure und gegebenenfalls weiteren Comonomeren vermischt und anschließend einer Emulsionspolymerisation unterworfen werden. Die Wasserechtheit und insbesondere die Waschechtheit von mit den offenbarten Tinten bedruckten Substraten ist in vielen Fällen nicht ausreichend.

5

Es bestand also die Aufgabe, ein Verfahren zur Behandlung von Pigmenten in partikulärer Form bereit zu stellen, welches die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile vermeidet. Weiterhin bestand die Aufgabe, behandelte Pigmente in partikulärer Form bereit zu stellen. Schließlich bestand die Aufgabe, Anwendungen für behandelte Pigmente in partikulärer Form bereit zu stellen.

10

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

Das erfindungsgemäße Verfahren geht aus von Pigmenten in partikulärer Form. Unter Pigmenten sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung praktisch nicht lösliche, dispergierte feinteilige, organische oder anorganische Farbmittel gemäß der Definition in DIN 55944 zu verstehen. Bevorzugt geht das erfindungsgemäße Verfahren von organischen Pigmenten aus.

15

20 Beispielhaft ausgewählte organische Pigmente sind

– Monoazopigmente:

C.I. Pigment Brown 25; C.I. Pigment Orange 5, 13, 36 und 67; C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3, 57:1, 63, 112, 146, 170, 184, 210, 245 und 251; C.I. Pigment Yellow 1, 3, 73, 74, 65, 97, 151 und 183;

25

– Disazopigmente:

C.I. Pigment Orange 16, 34 und 44; C.I. Pigment Red 144, 166, 214 und 242; C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176 und 188;

30

– Anthanthronpigmente:

C.I. Pigment Red 168 (C.I. Vat Orange 3);

35

– Anthrachinonpigmente:

C.I. Pigment Yellow 147 und 177; C.I. Pigment Violet 31;

– Anthrachinonpigmente:

C.I. Pigment Yellow 147 und 177; C.I. Pigment Violet 31;

– Anthrapyrimidinpigmente:

C.I. Pigment Yellow 108 (C.I. Vat Yellow 20);

40

- Chinacridonpigmente: C.I. Pigment Red 122, 202 und 206; C.I. Pigment Violet 19;
- Chinophthalonpigmente: C.I. Pigment Yellow 138;
- 5 – Dioxazinpigmente: C.I. Pigment Violet 23 und 37;
- Flavanthronpigmente: C.I. Pigment Yellow 24 (C.I. Vat Yellow 1);
- Indanthronpigmente: C.I. Pigment Blue 60 (C.I. Vat Blue 4) und 64 (C.I. Vat Blue 6);
- 10 – Isoindolinpigmente: C.I. Pigment Orange 69; C.I. Pigment Red 260; C.I. Pigment Yellow 139 und 185;
- 15 – Isoindolinonpigmente: C.I. Pigment Orange 61; C.I. Pigment Red 257 und 260; C.I. Pigment Yellow 109, 110, 173 und 185;
- Isoviolanthronpigmente: C.I. Pigment Violet 31 (C.I. Vat Violet 1);
- 20 – Metallkomplexpigmente: C.I. Pigment Yellow 117, 150 und 153; C.I. Pigment Green 8;
- Perinonpigmente: C.I. Pigment Orange 43 (C.I. Vat Orange 7); C.I. Pigment Red 194 (C.I. Vat Red 15);
- 25 – Perylenpigmente: C.I. Pigment Black 31 und 32; C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179 (C.I. Vat Red 23), 190 (C.I. Vat Red 29) und 224; C.I. Pigment Violet 29;
- 30 – Phthalocyaninpigmente: C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 und 16; C.I. Pigment Green 7 und 36;
- 35 – Pyranthronpigmente: C.I. Pigment Orange 51; C.I. Pigment Red 216 (C.I. Vat Orange 4);
- Thioindigopigmente: C.I. Pigment Red 88 und 181 (C.I. Vat Red 1); C.I. Pigment Violet 38 (C.I. Vat Violet 3);
- 40



## 5

- Triarylcarboniumpigmente: C.I. Pigment Blue 1, 61 und 62; C.I. Pigment Green 1; C.I. Pigment Red 81, 81:1 und 169; C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 und 27; C.I. Pigment Black 1 (Anilinschwarz);

5

- C.I. Pigment Yellow 101 (Aldazingelb);
- C.I. Pigment Brown 22.

- 10 Beispiele für besonders bevorzugte Pigmente sind im einzelnen: C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15:3 und 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 5, 38 und 43 und C.I. Pigment Green 7.

15

Man kann erfindungsgemäß von einem Pigment ausgehen; man kann erfindungsgemäß auch von Mischungen von zwei oder mehr verschiedenen Pigmenten ausgehen.

20

Man geht aus von Pigmenten, die in partikulärer Form vorliegen, d.h. in Form von Partikeln. Üblicherweise geht man sogenannten Rohpigmenten aus, das sind unbehandelte Pigmente, wie sie nach der Pigmentsynthese anfallen. Die Partikel können reguläre oder irreguläre Form aufweisen, beispielsweise können die Partikel in sphärischer oder annähernd sphärischer Form oder in Nadelform vorliegen.

25

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen die Partikel in sphärischer oder annähernd sphärischer Form vor, d.h. das Verhältnis längster Durchmesser zu kleinster Durchmesser liegt im Bereich von 1,0 bis 2,0, bevorzugt bis 1,5.

30

Das oder die Pigmente in partikulärer Form werden in einem Schritt a) mit mindestens einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff vermischt.

35

Beispiele für geeignete nicht-ionische oberflächenaktive Stoffe sind z.B. ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (Ethoxylierungsgrad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>) sowie ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 80; Alkylrest: C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>). Beispiele hierfür sind die Lutensol®-Marken der BASF AG oder die Triton®-Marken der Union Carbide.

Besonders bevorzugt sind ethoxylierte lineare Fettalkohole der allgemeinen Formel III



wobei x ganze Zahlen im Bereich von 10 bis 24, bevorzugt im Bereich von 12 bis 20 sind. Die Variable y steht vorzugsweise für ganze Zahlen im Bereich von 5 bis 50, besonders bevorzugt 8 bis 40.

- 5 Ethoxylierte lineare Fettalkohole der allgemeinen Formel III liegen üblicherweise als Gemisch verschiedener ethoxylierter Fettalkohole mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad vor. Die Variable y steht im Rahmen der vorliegenden Erfindung für den Mittelwert (Zahlenmittel).
- 10 Das Vermischen von Pigment in partikulärer Form und mindestens einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff erfolgt in zum Vermischen geeigneten Geräten, vorzugsweise in Mühlen wie beispielsweise Kugelmühlen oder Rührwerkskugelmühlen. Besonders gut geeignet ist die Kugelmühle Drais Superflow DCP SF 12.
- 15 Als geeignete Zeitdauer für das Vermischen haben sich beispielsweise  $\frac{1}{2}$  Stunde bis 48 Stunden erwiesen, obwohl auch eine längere Zeitdauer denkbar ist. Bevorzugt ist eine Zeitdauer für das Vermischen von 5 bis 24 Stunden.
- 20 Druck- und Temperaturbedingungen beim Vermischen sind im Allgemeinen unkritisch, so hat sich beispielsweise Normaldruck als geeignet erwiesen. Als Temperaturen haben sich beispielsweise Temperaturen im Bereich von 10°C bis 100°C als geeignet erwiesen.
- 25 Das Mengenverhältnis von Pigment in partikulärer Form zu nicht-ionischem oberflächenaktiven Stoff kann in weiten Bereichen gewählt werden und kann beispielsweise im Bereich von 10:1 bis 2:1 liegen.
- 30 Während der Durchführung von Schritt a) kann man Wasser zusetzen. Auch kann man übliche nicht-ionische Mahlhilfsmittel zusetzen.
- Der mittlere Durchmesser von Pigment in partikulärer Form liegt nach Schritt a) üblicherweise im Bereich von 20 nm bis 1,5  $\mu\text{m}$ , bevorzugt im Bereich von 50 bis 200 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 80 bis 150 nm.
- 35 In Schritt b) dispergiert man die nach Schritt a) erhältliche Mischung aus Pigment in partikulärer Form und nicht-ionischem oberflächenaktivem Stoff in wässrigem Medium. Zur Dispergierung kann man beliebige Vorrichtungen verwenden, beispielsweise gerührte Kessel oder gerührte Kolben.

## 7

Unter wässrigen Medien werden im Sinne der vorliegenden Erfindung solche flüssigen Medien verstanden, die Wasser als wichtige Komponente enthalten, beispielsweise mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt mindestens 55 Gew.-%.

- 5 In Schritt b) kann das Gewichtsverhältnis der Mischung von Pigment in partikulärer Form und nicht-ionischem oberflächenaktiven Stoff zu wässrigem Medium im Bereich von 1:1,5 bis 1:15, bevorzugt 1:2,5 bis 1:9 liegen.

- 10 Druck und Temperaturbedingungen für Schritt b) sind im Allgemeinen unkritisch, so sind beispielsweise Temperaturen im Bereich von 5 bis 100°C geeignet, bevorzugt 20 bis 85°C und Drücke im Bereich von Normaldruck bis 10 bar.

Durch das Dispergieren nach Schritt b) erhält man eine Dispersion.

- 15 In Schritt c) polymerisiert man mindestens ein erstes Monomer oder copolymerisiert eine erste Mischung von Comonomer in Gegenwart einer Dispersion, erhältlich nach b), wobei wasserunlösliches Polymer bzw. Copolymer an der Oberfläche der Pigmentpartikel gebildet wird.

- 20 Zur Durchführung von Schritt c) gibt man mindestens ein Monomer oder mindestens eine Mischung von Comonomeren zu einer nach b) erhältlichen Dispersion. Die Zugabe kann beispielsweise in einer Portion, in mehreren Portionen oder auch kontinuierlich erfolgen. Wenn man mindestens verschiedene Monomere miteinander copolymerisieren möchte, kann man zunächst ein Comonomer zugeben und danach das zweite und  
25 gegebenenfalls weitere Comonomere. In einer anderen Ausführungsform gibt man alle Comonomere in einer Portion zu.

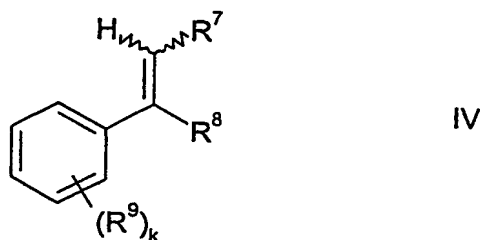
- 30 Monomer bzw. Comonomere kann man in Substanz oder in wässriger Dispersion zugeben.

- Als Monomere bzw. Comonomere in Schritt c) wählt man solche Monomere bzw. Comonomere, die in Wasser schlecht löslich sind. Unter schlecht in Wasser löslichen Monomeren bzw. Comonomeren werden dabei solche Monomeren bzw. Comonomeren verstanden, deren Löslichkeit in Wasser bei 50°C  $1 \times 10^{-1}$  mol/l oder weniger be-  
35 trägt.

- Bevorzugte Beispiele für Monomere bzw. Comonomere in Schritt c) sind vinylaromatische Verbindungen und schlecht in Wasser lösliche  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäurederivate.

8

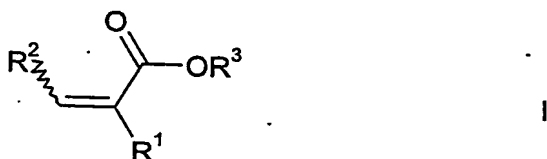
Vorzugsweise wird als vinylaromatische Verbindung mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel IV gewählt,



5

in der  $R^7$  und  $R^8$  unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen,  $R^9$  Methyl oder Ethyl bedeutet und  $k$  eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet; ganz besonders bevorzugt sind  $R^7$  und  $R^8$  jeweils Wasserstoff, und ganz besonders bevorzugt gilt  $k = 0$ .

Vorzugsweise wird als schlecht in Wasser lösliches  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Carbonsäurederivat eine Verbindung der allgemeinen Formel I gewählt,



15

in der die Variablen wie folgt definiert sind:

$R^1$  gewählt aus

- unverzweigtem oder verzweigtem  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

25

- oder Wasserstoff,

ganz besonders bevorzugt sind Wasserstoff und Methyl;

$R^2$  gewählt aus

- unverzweigtem oder verzweigtem  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl

30

wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

- oder ganz besonders bevorzugt Wasserstoff.

5 R<sup>3</sup> gewählt aus

- unverzweigtem oder verzweigtem C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, wie n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; ganz besonders n-Butyl und 2-Ethylhexyl.

10

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt das Verhältnis von Pigment zu Menge an Monomer bzw. Comonomeren in Schritt c) im Bereich von 3:1 bis 1:2, bevorzugt im Bereich 2:1 bis 1:1,5.

15

Man kann im Schritt c) Gemische der vorgenannten Monomere einsetzen. Beispielsweise sind Mischungen aus Styrol und Acrylsäure-n-butylester sehr gut geeignet, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

20

Vorzugsweise polymerisiert man unter den Bedingungen einer Emulsionspolymerisation. Dabei kommen ganz besonders bevorzugt sogenannte „starved conditions“ in Frage, d.h. man setzt nur wenig oder vorzugsweise kein Netzmittel zu. So erhält man keine messbaren Anteile an stabilisierten Tröpfchen von erstem Monomer bzw. erstem Gemisch an Comonomeren, und der Anteil an Netzmittel dient zum Netzen der Pigmentoberfläche und zum Transport von erstem Monomer bzw. erstem Gemisch an

25

Comonomeren durch die kontinuierliche wässrige Phase. Als Netzmittel sind beispielsweise organische Schwefelverbindungen geeignet, beispielsweise Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylethersulfate, Alkylarylethersulfate, Sulfosuccinate wie Sulfobernsteinsäurehalbester und Sulfobernsteinsäurediester; weiterhin sind organische Phosphorverbindungen wie beispielsweise Alkyletherphosphate geeignet.

30

Üblicherweise polymerisiert man unter Verwendung mindestens eines Initiators. Mindestens ein Initiator kann ein Peroxid sein. Beispiele für geeignete Peroxide sind Alkalimetallperoxodisulfate, z.B. Natriumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid, organische Peroxide wie Diacetylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Diamylperoxid, Dioctanoylperoxid, Didecanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis-(o-toloyl)peroxid, Succinylperoxid, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutytrat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat und Diisopropylperoxidicarbamat. Geeignet sind auch

35

## 10

Azoverbindungen wie beispielsweise Azobisisobutyronitril, Azobis(2-amidopropan)dihydrochlorid und 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril).

5 Redoxinitiatoren sind ebenfalls geeignet, beispielsweise aus Peroxiden und oxidierbarer Schwefelverbindung. Ganz besonders bevorzugt sind Systeme aus Acetonbisulfit und organischem Peroxid wie tert.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-OOH, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Natriumdisulfit) und organischem Peroxid wie tert.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-OOH oder einer Kombination aus Alkalisalz von HO-CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>H und organischem Peroxid wie tert.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-OOH. Auch sind Systeme wie  
10 beispielsweise Ascorbinsäure/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> besonders bevorzugt.

Als Polymerisationstemperatur kann man Temperaturen im Bereich von 20 bis 100°C, bevorzugt 50 bis 85°C wählen. Die gewählte Temperatur ist abhängig von der Zerfallscharakteristik des verwendeten Initiators.

15 Die Druckbedingungen sind im Allgemeinen unkritisch, geeignet sind beispielsweise Drücke im Bereich von Normaldruck bis 10 bar.

Als Zeitdauer für Schritt c) haben sich beispielsweise 1 bis 30 Minuten als geeignet erwiesen, bevorzugt 2 bis 10 Minuten und besonders bevorzugt 3 bis 5 Minuten.  
20

Natürlich kann man der Reaktionsmischung weitere Zusatzstoffe beifügen, die in der Emulsionspolymerisation üblich sind, beispielsweise Glykole, Polyethylenglykole, Schutzkolloide, Puffer/pH-Wert-Regulatoren, Molekulargewichtsregler und Kettenübertragungsinhibitoren.  
25

Man erhält nach Schritt c) mit Polymer bzw. Copolymer umhülltes Pigment in partikulärer Form, das in Form isolierter Partikel anfällt. Man beobachtet keine messbaren oder nur äußerst geringe Anteile an Agglomeraten, beispielsweise weniger als 2 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,2 Gew.-%.  
30

Das in Schritt c) an der Oberfläche des Pigments in partikulärer Form gebildete Polymer bzw. Copolymer ist wasserunlöslich.

35 Man kann in einem weiteren Schritt die nach c) erhältlichen dispergierten mit Polymer bzw. Copolymer umhüllten Pigmentpartikel durch Reinigungsoperationen, beispielsweise Filtrieren, Dekantieren, Waschen isolieren und zur Ausübung von Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens redispersieren.-Vorzugsweise verarbeitet man jedoch die nach Schritt c) erhältlichen dispergierten mit Polymer bzw. Copolymer umhüllten Pigmentpartikel *in situ* weiter.  
40

In Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens fügt man mindestens ein zweites Monomer oder eine zweite Mischung von Comonomeren zu der Dispersion aus Schritt c) oder den aufgearbeiteten und redispersierten umhüllten Pigmenten und polymerisiert bzw. copolymerisiert.

5

Dabei spricht man im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung auch dann von einer zweiten Mischung von Comonomeren in Schritt d), wenn man in Schritt c) ein Monomer eingesetzt hat und in Schritt d) ein Gemisch aus zwei Comonomeren zusetzt. Gleichfalls spricht man im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung auch dann von einem zweiten Monomer in Schritt d), wenn man in Schritt c) eine Mischung von Comonomeren eingesetzt hat und in Schritt d) ein Monomer zusetzt.

10

Wünscht man ein zweites Gemisch von Comonomeren zuzufügen, so fügt man mindestens ein Comonomer zu, das von dem Monomer oder den Comonomeren aus Schritt c) verschieden ist.

15

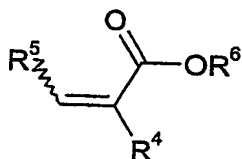
In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet man im Schritt c) eine vinylaromatische Verbindung als Monomer und im Schritt d) mindestens ein Monomer oder Comonomer, welches Polymer bzw. Copolymer aus Schritt c) anquellen kann.

20

Unter Anquellen wird verstanden, dass unter Normalbedingungen mindestens 5 Gew.-% Monomer bzw. Comonomer in das Polymer bzw. Copolymer aus Schritt c) physikalisch eingelagert werden kann.

25

Ganz besonders bevorzugt fügt man mindestens ein Monomer bzw. Comonomer der allgemeinen Formel II zu,



wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

30

R<sup>4</sup> gewählt aus

- unverzweigtem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- oder Wasserstoff;

35

ganz besonders bevorzugt sind Wasserstoff und Methyl;

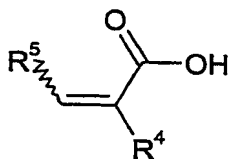
R<sup>5</sup> gewählt aus

- 5
- unverzweigtem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
  - 10. - oder ganz besonders bevorzugt Wasserstoff.

15 R<sup>6</sup> wird gewählt aus unverzweigtem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl.

20 Wünscht man in Schritt d) eine Mischung von Comonomeren zuzufügen, so ist es ausreichend, wenn mindestens ein Comonomer von dem Monomer bzw. Comonomer aus Schritt c) verschieden ist. So ist es beispielsweise möglich, in Schritt c) Styrol einzusetzen und in Schritt d) eine Mischung aus Methylacrylat und Styrol.

25 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man die zweite Mischung an Comonomer so, dass sie im Bereich von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Pigment in partikulärer Form, einer oder mehrerer ungesättigten Carbonsäuren der Formel VI



VI

30 enthält sind, wobei in Formel VI die Variablen wie oben stehend definiert sind.

35 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man das zweite Monomer bzw. die zweite Mischung an Comonomeren so, dass die Glasatemperatur des in Schritt d) synthetisierten Polymers bzw. Copolymers etwa 0°C beträgt. Dabei ist unter etwa 0°C ein Temperaturintervall von -15°C bis +15°C zu verstehen, bevorzugt -10°C bis +10°C.



In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man das zweite Monomer bzw. die zweite Mischung an Comonomeren so, dass die Glas-  
temperatur des in Schritt d) synthetisierten Polymers bzw. Copolymers 30°C oder höher beträgt.

5

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man das zweite Monomer bzw. die zweite Mischung an Comonomeren so, dass die Glas-  
temperatur des in Schritt d) synthetisierten Polymers bzw. Copolymers 50°C oder höher beträgt. Vorzugsweise wählt man das zweite Monomer bzw. die zweite Mischung an Comonomeren so, dass  
10 die Glas-temperatur des in Schritt d) synthetisierten Polymers bzw. Copolymers min-  
destens 50°C unterhalb der maximalen Trocknungstemperatur bei der späteren An-  
wendung liegt. Die Glas-temperatur des in Schritt d) synthetisierten Polymers bzw.  
Copolymers sollte also höchstens im Bereich von 50°C bis 70°C liegen.

15

Die Glas-temperatur des in Schritt d) gebildeten Polymers bzw. Copolymers kann man  
beispielsweise so bestimmen, dass man in einem separaten Versuch unter Bedingun-  
gen der Emulsionspolymerisation das entsprechende Pigment-freie Polymer bzw.  
Copolymer herstellt, welches kein Polymerisat bzw. Copolymerisat nach Schritt c)  
enthält, und anschließend die Glas-temperatur nach DSC (Differentialthermoanalyse,  
20 Differential Scanning Calorimetry) bestimmt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt  
man in Schritt d) ein oder mehrere Monomere bzw. Comonomere ein, gewählt aus: n-  
Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat.

25

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt das Gewichtsverhältnis von  
zweitem Monomer bzw. zweiten Mischung an Comonomeren aus Schritt d) zu Pigment  
aus Schritt a) im Bereich von 0,7:1 bis 10:1, bevorzugt 1,5:1 bis 5:1, besonders bevor-  
zugt 1,7:1 bis 3:1.

30

Insgesamt wählt man die Menge an Monomeren bzw. Comonomeren aus Schritt c)  
und d) des erfindungsgemäßen Verfahrens so, dass das Verhältnis Polymer bzw.  
Copolymer zu Pigment im Bereich von 1:1 bis 5:1, bevorzugt im Bereich von 2:1 bis 3:1  
liegt.

35

In Schritt d) polymerisiert bzw. copolymerisiert man vorzugsweise unter den Bedingun-  
gen einer Emulsionspolymerisation. Man verwendet üblicherweise mindestens einen  
Initiator, wobei der oder die Initiatoren gewählt werden können aus den vorstehend  
genannten.

40

Man kann mindestens einen Emulgator einsetzen, der anionisch, kationisch oder nicht-ionisch sein kann.

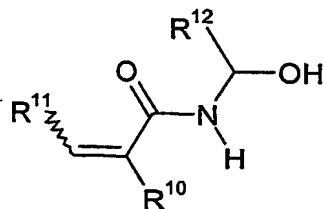
- 5 Gebräuchliche nichtionische Emulgatoren sind z.B. ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (Ethoxylierungsgrad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>) sowie ethoxylierte Fettalkohole (Ethoxylierungsgrad: 3 bis 80; Alkylrest: C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>). Beispiele sind die Lutensol®-Marken der BASF Aktiengesellschaft und die Triton®-Marken der Union Carbide.
- 10 Übliche anionische Emulgatoren sind z.B. Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C<sub>8</sub> bis C<sub>12</sub>), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (Ethoxylierungsgrad: 4 bis 30, Alkylrest: C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) und ethoxylierter Alkylphenole (Ethoxylierungsgrad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>), von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>) und von Sulfosuccinaten wie beispielsweise Sulfobernsteinsäuremono- oder diestern.
- 15 Geeignete kationische Emulgatoren sind in der Regel einen C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-, -Aralkyl- oder heterocyclischen Rest aufweisende primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre Ammoniumsalze, Alkanolammoniumsalze, Pyridiniumsalze, Imidazoliniumsalze, Oxazoliniumsalze, Morpholiniumsalze, Thiazoliniumsalze sowie Salze von Aminoxiden, Chinoliniumsalze, Isochinoliniumsalze, Tropyliumsalze, Sulfoniumsalze und Phosphoniumsalze. Beispielhaft genannt seien Dodecylammoniumacetat oder das entsprechende Hydrochlorid, die Chloride oder Acetate der verschiedenen 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylparaffinsäureester, N-Cetylpyridiniumchlorid, N-Laurylpyridiniumsulfat sowie N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N-Dodecyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N,N-Distearyl-N,N-dimethylammoniumchlorid sowie das Gemini-Tensid N,N'-(Lauryldimethyl)ethylendiamindibromid. Zahlreiche weitere Beispiele finden sich in H. Stache, *Tensid-Taschenbuch*, Carl-Hanser-Verlag, München, Wien, 1981 und in McCutcheon's, *Emulsifiers & Detergents*, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989.
- 20
- 25
- 30
- 35 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Menge des Emulgators so gewählt, dass das Massenverhältnis zwischen zweitem Monomer bzw. zweiter Mischung von Comonomeren einerseits und Emulgator andererseits größer als 1 ist, bevorzugt größer als 10 und besonders bevorzugt größer als 20.
- Die Reihenfolge der Zugabe der Reaktionspartner aus Schritt d) ist an sich unkritisch.
- 40 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung gibt man den Initiator zu, wenn man durch beispielsweise Rühren eine milchig aussehende Emulsion erzeugt hat.

Als Polymerisationstemperatur kann man Temperaturen im Bereich von 20 bis 100°C, bevorzugt 50 bis 85°C wählen. Die gewählte Temperatur ist abhängig von der Zerfallscharakteristik des verwendeten Initiators.

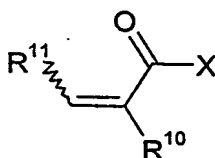
Die Druckbedingungen sind im Allgemeinen unkritisch, geeignet sind beispielsweise Drücke im Bereich von Normaldruck bis 10 bar.

Als Zeitdauer für die Polymerisation bzw. Copolymerisation in Schritt d) kann man eine Zeitdauer im Bereich von 30 Minuten bis 12 Stunden wählen, bevorzugt sind 2 bis 3 Stunden.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man in Schritt d) als Comonomer bis zu 5 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf Monomere bzw. Comonomere aus Schritt d), mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel V a bis V b



V a



V b

zusetzen, in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

$\text{R}^{10}$  gewählt aus

- unverzweigtem oder verzweigtem  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

- oder Wasserstoff;

ganz besonders bevorzugt sind Wasserstoff und Methyl; -

$\text{R}^{11}$  gewählt aus

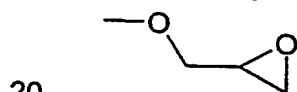
## 16

- 5
- unverzweigtem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
  - oder ganz besonders bevorzugt Wasserstoff.

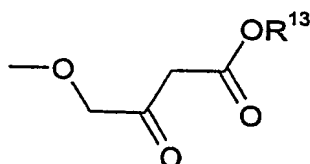
- 10
- R<sup>12</sup> wird gewählt aus unverzweigtem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl,
- 15
- oder ganz besonders bevorzugt Wasserstoff.

X gewählt aus

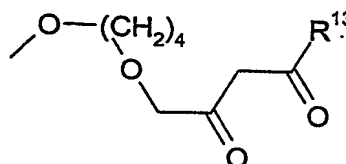
- Wasserstoff,
- Glycidyl



- Gruppen mit tertiären Aminogruppen wie beispielsweise -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, wobei b eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 6 ist,
- enolisierbaren Gruppen mit 1 bis 20 C-Atomen, beispielsweise Acetoacetyl



oder



25 wobei

- R<sup>13</sup> wird gewählt aus unverzweigtem oder verzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl.
- 30

Ganz besonders bevorzugt ist in Formel V a bzw. V b R<sup>10</sup> gewählt aus Wasserstoff und Methyl und R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> sind jeweils Wasserstoff.

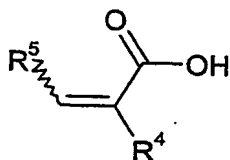
35

## 17

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können in Schritt d) als Comonomere 1 bis 14 Gew.-% (Meth)acrylnitril eingesetzt werden, bezogen auf die Gesamtmenge an Comonomeren.

5 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können in Schritt d) als Comonomere verwendet werden: jeweils 1 bis 5 Gew.-% (Meth)acrylamid, Ureido(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, (Meth)acrylamidpropansulfonsäure, verzweigt oder unverzweigt, und das Natriumsalz der Vinylsulfonsäure.

10 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man die zweite Mischung an Comonomeren so, dass sie im Bereich von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Pigment in partikulärer Form, einer oder mehrerer ungesättigten Carbonsäuren der Formel VI



VI

15 enthält, wobei in Formel VI die Variablen wie oben stehend definiert sind.

20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Pigmente in partikulärer Form, behandelt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren. Sie fallen üblicherweise in Form wässriger Dispersionen an, die ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind, und können durch dem Fachmann bekannte Maßnahmen leicht abgetrennt werden.

25 Erfindungsgemäße wässrige Dispersionen von erfindungsgemäß behandelten Pigmenten in partikulärer Form können einen Feststoffgehalt von 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 40 Gew.-% haben.

30 Erfindungsgemäß behandelte Pigmente sind umhüllt mit mindestens einer Schicht an Polymeren bzw. Copolymeren, die sich von Monomeren bzw. Comonomeren aus Schritt c) und Monomeren bzw. Comonomeren aus Schritt d) ableiten. Die Mehrheit der erfindungsgemäß behandelten Pigmente in partikulärer Form ist umhüllt mit zwei Schichten aus Polymeren bzw. Copolymeren, wobei die Schichten interpenetrierend sein können und nicht streng voneinander geschieden sein müssen. Die so charakterisierten Partikel werden im Folgenden auch als Pigment-haltige Polymerpartikel bezeichnet.

35

Die erfindungsgemäßen behandelten Pigmente in partikulärer Form können im Gemisch mit Polymer oder Copolymer vorliegen, welches sich von Monomeren bzw. Mischungen von Comonomeren aus Schritt d) ableitet.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen erfindungsgemäß behandelte Pigmente im Gemisch mit Polymer oder Copolymer vor, welches sich von Monomeren bzw. Mischungen von Comonomeren aus Schritt d) ableitet. Das von Monomeren bzw. Mischungen von Comonomeren aus Schritt d) abgeleitete Polymer bzw. Copolymer fällt vorzugsweise in Form sphärischer Partikel an. Die so charakterisierten Partikel werden im Folgenden auch Pigment-freie Polymerpartikel genannt.
- 10

In einer bevorzugten Ausführungsform liegt das Gewichtsverhältnis Pigment-haltige Polymerpartikel zu Pigment-freie Polymerpartikel im Bereich von 10 zu 0,1 bis 10 zu 3, bevorzugt von 10 zu 0,5 bis 10 zu 2.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform sind die mittleren Radien  $r$ (Pigment-freier Polymerpartikel) kleiner als die mittleren Radien  $r$ (Pigment-haltiger Polymer-Partikel), jeweils bezogen auf das Zahlenmittel. Das Radienverhältnis

$$\frac{r(\text{Pigment-haltige Polymerpartikel})}{r(\text{Pigment-freie Polymerpartikel})}$$

20

kann beispielsweise im Bereich von 1,2 bis 10 liegen, bevorzugt im Bereich von 2 bis 5.

- 25 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung erfindungsgemäß behandelter Pigmente in partikulärer Form als oder zur Herstellung von Farbmittelzubereitungen. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Farbmittelzubereitungen unter Verwendung erfindungsgemäß behandelter Pigmente in partikulärer Form. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Farbmittelzubereitungen, hergestellt unter Verwendung erfindungsgemäß behandelter Pigmente in partikulärer Form. Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen lassen sich die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen als solche verwenden und auch die aus den erfindungsgemäßen Dispersionen abgetrennten erfindungsgemäß behandelten Pigmente.
- 30
- 35

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen behandelten Pigmente in partikulärer Form zur Kolorierung von Textil. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Kolorierung

von Textil unter Verwendung der erfindungsgemäßen behandelten Pigmente in partikulärer Form, und ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind kolorierte textile Substrate, erhältlich durch ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Kolorierung von textilen Substraten.

5

Unter Textil bzw. textile Substraten sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Textilfasern, textile Halb- und Fertigfabrikate und daraus hergestellte Fertigwaren zu verstehen, die neben Textilien für die Bekleidungsindustrie beispielsweise auch Teppiche und andere Heimtextilien sowie technischen Zwecken dienende textile Gebilde umfassen. Dazu gehören auch ungeformte Gebilde wie beispielsweise Flocken, linienförmige Gebilde wie Bindfäden, Fäden, Garne, Leinen, Schnüre, Seile, Zwirne sowie Körpergebilde wie beispielsweise Filze, Gewebe, Gewirke, Vliesstoffe und Watten. Die Textilien können natürlichen Ursprungs sein, beispielsweise Baumwolle, Wolle oder Flachs, oder synthetisch, beispielsweise Polyamid, Polyester, modifiziertem Polyester, Polyestertermischgewebe, Polyamidmischgewebe, Polyacrylnitril, Triacetat, Acetat, Polycarbonat, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyestermikrofasern und Glasfasergewebe.

10

15

20

Erfindungsgemäß wird aus den oben beschriebenen Dispersionen eine Färbeflotte für die Pigmentfärbung beziehungsweise eine Druckpaste für den Pigmentdruck, speziell den textilen Pigmentdruck hergestellt. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Färbefлотten für die Pigmentfärbung und zur Herstellung von Druckpasten für den Pigmentdruck sowie die erfindungsgemäßen Färbefлотten und Druckpasten, im Folgenden auch erfindungsgemäße Herstellverfahren genannt.

25

Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren besteht darin, dass man mindestens eine erfindungsgemäße Dispersion mit für den Färbe- bzw. Druckprozess benötigten Hilfsmitteln mischt und den Farbmittelgehalt durch Verdünnen mit Wasser einstellt.

30

35

Das zur Ausübung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens eingesetzte Wasser muss nicht vollständig entsalzt sein. Die Regel ist, dass teilentsalztes Wasser bzw. sehr weiches Wasser eingesetzt wird. Steht nicht hinreichend weiches Wasser zur Verfügung, werden in der Regel Komplexbildner (Wasserenthärter) eingesetzt um die Wasserhärte zu vermindern. Generell sind Verbindungen als Wasserenthärter im Pigmentfärbeprozess geeignet, die  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  Ionen maskieren. Besonders gut geeignete Wasserenthärter sind z.B. Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure oder Methylglycindiessigsäure. Die Menge des zugegebenen Wassers zur Herstellung der Färbeflotte richtet sich nach der auf dem Textil zu erzielenden Farbtiefe auf der einen

Seite und der mittels Foulard auf das Textil aufgetragenen Menge an Färbeflotte auf der anderen Seite.

- 5 Weiterhin können erfindungsgemäße Färbeflotten Zusätze enthalten. Bevorzugte Zusätze sind organische Lösemittel in Konzentrationen von 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%. Als Lösemittel kommen beispielsweise Polyethylenglykole und einfach verethertes Alkylenglykol oder einfach veretherte Polyethylenglykole wie beispielsweise Diethylenglykolmono-n-butylether in Betracht.
- 10 Weiterhin können erfindungsgemäße Färbeflotten als Zusatz Netzmittel enthalten, bevorzugt schaumarme Netzmittel, da bei in der Regel auftretenden hohen Turbulenzen im Färbeprozess Schaumbildung die Qualität der Färbung durch Bildung von Unegalitäten beeinträchtigt werden kann. Als Netzmittel werden beispielsweise eingesetzt: Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Fettalkoholen oder Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockcopolymeren, ethoxylierte oder propoxylierte Fett- oder Oxoalkohole, weiterhin Ethoxylate von Ölsäure oder Alkylphenolen, Alkylphenothersulfate, Alkylpolyglycoside, Alkylphosphonate, Alkylphenylphosphonate, Alkylphosphate, oder Alkylphenylphosphate.
- 15
- 20 Trockene textile Gewebe oder Gewirke, wie sie in der kontinuierlichen Pigmentfärbung eingesetzt werden, enthalten eine große Menge von Luft. Hier ist im Färbeprozess der Einsatz von Entlüftern notwendig. Diese basieren beispielsweise auf Polyethersiloxan-Copolymeren oder auf Phosphorsäureestern. Sie können in Mengen von 0,01 bis 2 g/l in den erfindungsgemäßen Färbeflotten enthalten sein
- 25
- 30 Weiterhin kann man erfindungsgemäßen Färbeflotten als Zusatz einen oder mehrere Griffverbesserer zusetzen. Hierbei handelt es sich in der Regel um Polysiloxane oder um Wachse auf Basis von Polyethylen oder Polyethylenglykol. Polysiloxane haben hierbei den Vorteil der Permanenz, während manche Wachse langsam während des Gebrauchs ausgewaschen werden können. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man jedoch auf den Zusatz von Griffverbesserern verzichten.
- 35
- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen erfindungsgemäße Färbeflotten einen schwach sauren pH-Wert auf, vorzugsweise im Bereich von 4 bis 6,5.
- 40
- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt die dynamische Viskosität der erfindungsgemäßen Färbeflotten im Bereich von unter 100 mPa·s, gemessen bei 20°C. Die Oberflächenspannungen der erfindungsgemäßen Färbeflotten sind so einzustellen, dass ein Benetzen der Ware möglich ist. Gängig sind Oberflächenspannungen von kleiner 50 mN/m, gemessen bei 20°C.



- Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbeflotten. Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren umfasst üblicherweise ein Vermischen mindestens eines erfindungsgemäß behandelten Pigments in partikulärer Form mit einem oder mehreren oben aufgeführten Zusätzen wie Lösemitteln, Entschäumern, Griffverbesserern, Emulgatoren und/oder Bioziden und Auffüllen mit Wasser. Das Verfahren umfasst üblicherweise ein Verrühren der Komponenten in einem Mischbehälter, wobei Größe und Form des Mischbehälters unkritisch sind. Bevorzugt schließt sich an das Verrühren eine Klärfiltration an.
- Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Färben von textilen Substraten unter Verwendung der oben beschriebenen erfindungsgemäßen Färbeflotten. Das Verfahren kann in den gängigen Maschinen durchgeführt werden. Bevorzugt sind Foulards, die als wesentliches Element zwei aufeinandergepresste Rollen enthalten, durch die das Textil geführt wird. Oberhalb der Rollen ist die Flüssigkeit eingefüllt und benetzt das Textil. Durch den Druck wird das Textil abgequetscht und ein konstanter Auftrag gewährleistet.
- In einer weiteren Ausführungsform wird das Textil über eine Umlenkrolle durch einen Trog mit der Färbeflotte geführt. Anschließend wird über ein Walzenpaar, welches oberhalb der Flotte angebracht ist, überschüssige Flotte abgepresst und so ein konstanter Auftrag gewährleistet.
- An den eigentlichen Färbeschritt schließt sich üblicherweise eine thermische Trocknung und Fixierung an, bevorzugt trocknet man bei Temperaturen von 70 bis 120°C über einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 3 Minuten und fixiert anschließend bei Temperaturen von 150°C bis 200°C über einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 5 Minuten. Bevorzugt ist ein Verfahren zur Pigmentfärbung nach dem Klotzprozess. Die bedruckten und gefärbten Substrate zeichnen sich durch besondere Brillanz der Farben bei gleichzeitig hervorragendem Griff der bedruckten bzw. gefärbten Substrate aus. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind daher Substrate, gefärbt nach dem oben beschriebenen Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Färbeflotten.
- Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung erfindungsgemäß behandelter Pigmente in partikulärer Form für den Textildruck. Erfindungsgemäß arbeitet man zu diesem Zweck mindestens ein erfindungsgemäß behandeltes Pigment in partikulärer Form in eine Druckpaste ein. Vorteilhaft stellt man die erfindungsgemäße Druckpaste für den Textildruck mindestens einem erfindungsgemäß behandelten

Pigment in partikulärer Form durch Mischen mit im Druckprozess gängigen Hilfsmitteln und anschließende Einstellung des Farbmittelgehaltes durch Verdünnen mit Wasser her.

- 5 Gängige Hilfsmittel sind aus Ullmann, Handbuch der technischen Chemie und Verfahrenstechnik bekannt, vergleiche beispielsweise *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Auflage, Stichwort: Textile Auxiliaries, Bd. A26, S. 286 ff. und 296 ff., Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield/Florida, Basel; 1996. Als gängige Hilfsmittel seien Verdicker, Fixierer, Griffverbesserer und Emulgatoren beispielhaft genannt:

- 10 Als Verdicker können natürliche oder synthetische Verdicker eingesetzt werden. Bevorzugt ist der Einsatz von synthetischen Verdickern, beispielsweise von im Allgemeinen flüssigen Lösungen von synthetischen Polymeren in beispielsweise Weißöl oder als wässrige Lösungen. Die Polymere enthalten Säuregruppen, die vollständig oder zu
- 15 einem gewissen Prozentsatz mit Ammoniak neutralisiert werden. Beim Fixierprozess wird Ammoniak freigesetzt, wodurch der pH-Wert gesenkt wird und die eigentliche Fixierung beginnt. Das für die Fixierung notwendige Absenken des pH-Wertes kann alternativ durch Zusatz von nichtflüchtigen Säuren wie z.B. Zitronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure oder Äpfelsäure erfolgen.

- 20 Die erfindungsgemäße fertige Paste kann 30 bis 70 Gew.-% Weißöl enthalten. Wässrige Verdicker enthalten üblicherweise bis zu 25 Gew.-% Polymer. Wünscht man wässrige Formulierungen eines Verdickers einzusetzen, so setzt man im Allgemeinen wässriges Ammoniak zu. Auch der Einsatz granulärer, fester Formulierungen eines Verdickers sind denkbar, um Emissions-frei Pigmentdrucke herstellen zu können.

- 25 Erfindungsgemäße Druckpasten können weiterhin Griffverbesserer enthalten, die üblicherweise aus Silikonen, insbesondere Polydimethylsiloxanen, und Fettsäureestern ausgewählt werden. Beispiele für kommerziell erhältliche Griffverbesserer, die den erfindungsgemäßen Druckpasten zugesetzt werden können, sind Acramin® Weichmacher SI (Bayer AG), Luprimol SIG® und Luprimol CW® (BASF Aktiengesellschaft).

- 30 Erfindungsgemäßen Druckpasten können als weitere Zusätze ein oder mehrere Emulgatoren zugesetzt werden, insbesondere dann, wenn die Pasten Weißöl-haltige Verdicker enthalten und als Öl-in-Wasser-Emulsion anfallen. Beispiele für geeignete Emulgatoren sind aryl- oder alkylsubstituierte Polyglykoether. Kommerziell erhältliche Beispiele für geeignete Emulgatoren sind Emulgator W® (Bayer), Luprintol PE New® und Luprintol MP® (BASF Aktiengesellschaft), und Solegal W® (Hoechst AG).

## 23

Als weitere Zusätze kann man Brønsted-Säuren zusetzen, deren Einsatz insbesondere bei Pasten auf nicht-wässriger Basis bevorzugt ist. Bevorzugt sind Ammoniumsalze anorganischer Säuren, beispielsweise Diammoniumhydrogenphosphat.

- 5 Pigmentdruck unter Verwendung mindestens eines erfindungsgemäß behandelten Pigments in partikulärer Form kann nach verschiedenen Verfahren durchgeführt werden, die an sich bekannt sind. In der Regel verwendet man eine Schablone, durch die man die Druckpaste mit einer Rakel presst. Dieses Verfahren gehört zu den Siebdruckverfahren. Das erfindungsgemäße Pigmentdruckverfahren unter Verwendung der
- 10 erfindungsgemäßen Druckpasten liefert bedruckte Substrate mit besonders hoher Brillanz und Farbtiefe der Drucke bei gleichzeitig ausgezeichnetem Griff der bedruckten Substrate. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Substrate, bedruckt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Druckpasten.

15 Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind Substrate, insbesondere textile Substrate, die nach einem der oben genannten erfindungsgemäßen Verfahren koloriert wurden und sich durch besonders scharf gedruckte Bilder oder Zeichnungen sowie ausgezeichneten Griff auszeichnen.

20 Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

Allgemeine Vorbemerkung:

25 Die Glastemperatur wurde mit Hilfe eines DSC-Geräts DSC822 (Serie TA8200) der Firma Mettler-Toledo mit einem Autosampler TSO 801RO bestimmt. Das DSC-Gerät war mit einem Temperaturfühler FSR5 ausgerüstet. Es wurde nach DIN 53765 gearbeitet.

30 Es wurde jeweils die zweite Aufheizkurve der Auswertung zu Grunde gelegt. Abkühlen jeweils auf  $-110^{\circ}\text{C}$ , Aufheizrate:  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , Aufheizen bis  $150^{\circ}\text{C}$ , 5 Minuten halten bei  $150^{\circ}\text{C}$ , anschließend Abkühlen auf  $-110^{\circ}\text{C}$ , Aufheizrate:  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , Aufheizen bis  $150^{\circ}\text{C}$ .

I: Erfindungsgemäße Behandlung von Pigment in partikulärer Form

35 Beispiel I.1

I.1 a) Vermischung eines Pigments mit einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff  
In einer Rührwerkskugelmühle des Typs Drais Superflow DCP SF 12 wurden miteinander vermahlen:

40 1800 g Pigment Blau 15:3

## 24

450 g	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{25}\text{H}$
24 g	Glutardialdehyd
30 g	Tetramethylolacetylendiarnstoff
3696 g	destilliertes Wasser

5

Das Vermahlen wurde fortgesetzt, bis die Pigmentpartikel einen mittleren Durchmesser von 100 nm aufwiesen.

Man erhielt eine Mischung aus Pigmentpartikeln und nicht-ionischem oberflächenaktivem Stoff.

10

Bei  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{25}\text{OH}$  handelt es sich um mit Ethylenoxid ethoxyliertes n-Octadecanol, hergestellt nach der folgenden Vorschrift:

15

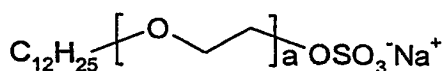
242 g n-Octadecanol und 0,1 mol KOH Schuppen wurden bei einer Temperatur von 100°C und einem Druck von 1 mbar in einer Zeit von 2 Stunden im Autoklaven entwässert, mit Stickstoff anschließend entspannt und 3 mal mit Stickstoff gespült und anschließend auf 130°C im Autoklaven erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurden innerhalb von 3 h 20 min 1100 g Ethylenoxid kontinuierlich zudosiert bei einem Druck von bis zu 6,1 bar. Nach vollständiger Zugabe ließ man abreagieren, bis Druckkonstanz erreicht war. Anschließend wurde auf 100°C abgekühlt und im Autoklaven bei 1 mbar 60 min entgast und das Reaktionsprodukt bei 70°C ausgefüllt. Die Ausbeute betrug 1337 g.

20

I.1 b) Dispergieren von Mischung aus I.1 a) in Wasser

25

In einem 1-Liter-Kessel mit Rührer, Stickstoff-Anschluss und zwei Dosiervorrichtungen wurden 267 g der Mischung aus I.1 a) mit 150 ml destilliertem Wasser unter Rühren dispergiert. Man gab 7,1 g 28 Gew.-%



30

mit  $a = 3$  als wässrige Lösung und 60 g Styrol zu und stellte mit Ameisensäure einen pH-Wert von 4,0 ein.

Man erhielt eine Dispersion von Pigment in partikulärer Form in wässrigem Medium.

I.1 c) Polymerisation

35

Durch die Mischung aus Schritt I.1 b) wurde über einen Zeitraum von 15 Minuten Stickstoff geleitet. Anschließend wurde die Mischung auf 85°C erwärmt. Danach wurde 0,29 tert.-Butylhydroperoxid (70 Gew.-% in Wasser) und 0,2 g  $\text{HO-CH}_2\text{-SO}_2\text{Na}$  zugegeben.

Man beobachtete die Bildung eines wasserunlöslichen Polymers auf Pigment in parti-

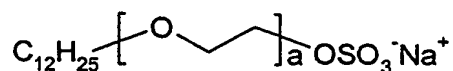
kulärer Form.

1 d) Hinzufügen einer Mischung von Comonomeren und weitere Copolymerisation

- 5 5 Minuten nach der Zugabe von tert.-Butylhydroperoxid und HO-CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>Na gemäß Schritt I.1 c) wurde über einen Zeitraum von 90 Minuten eine Mischung zugegeben, die wie folgt zusammengesetzt war:

100 g vollentsalztes Wasser

- 10 13,4 g 28 Gew.-% wässrige Lösung von



mit a = 3

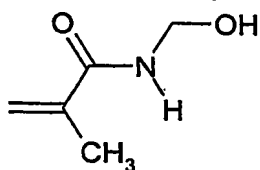
6,6 g 56,5 Gew.-% wässrige Lösung von Natrium-(di-2-ethylhexylsuccinat)-sulfonat (Natriumsalz von Sulfobernsteinsäuredi-2-ethylhexylester)

- 15 163,7 g n-Butylacrylat

75 g Styrol

3,8 g Acrylsäure

7,5 g Verbindung V a.1 („MAMOL“) als 15 Gew.-% Lösung in Wasser



V a.1

20

Gleichzeitig wurde mit der Zugabe einer Lösung von 1,25 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> in 60 g Wasser begonnen, und die Zugabe wurde über einen Zeitraum von 105 Minuten durchgeführt. Während der Zugabe wurde die Temperatur bei 85°C gehalten.

- 25 Nach der Beendigung der Zugabe wurde noch 30 Minuten bei 85°C gerührt und anschließend zur Desodorierung simultan eine Lösung von 1,1 g tert.-Butylhydroperoxid (70 Gew.-% in Wasser) in 15 g destilliertem Wasser und eine Lösung von 0,7 g HO-CH<sub>2</sub>-O-SO<sub>2</sub>Na in 15 g destilliertem Wasser über einen Zeitraum von 90 Minuten zudosiert.

30

Danach wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit etwa 4 g 25 Gew.-% wässrigem Ammoniak ein pH-Wert von 7 eingestellt.

- 35 Anschließend wurde die so erhältliche Dispersion über ein 120 µm-Netz und danach über ein 15 µm-Netz filtriert. Die Filtrationsdauer betrug 4 Minuten.

- Man erhielt eine wässrige Dispersion, enthaltend erfindungsgemäß behandelte Pigmentpartikel. Der Feststoffgehalt betrug 37,8 Gew.-%, die dynamische Viskosität betrug 25 mPa·s. Die Teilchengrößenverteilung der wie oben beschrieben erhältlichen erfindungsgemäß behandelten Pigmentpartikel wurde durch Coulter Counter der Fa. Malvern nach ISO 13321 bestimmt und ergab ein Maximum bei 137 nm.

- Das in einem separaten Versuch unter zu I d) analogen Bedingungen hergestellte Copolymer hatte  $T_g = -8^\circ\text{C}$ . Messungen der Glasstemperatur  $T_g$  am erfindungsgemäß behandelten Pigment ergaben  $-2^\circ\text{C}$ .

Beispiel I. 2. bis I. 10.

- Beispiel I. 1 a) bis I. 1c) wurde wiederholt. In Schritt d) wurde zweite Mischung von Comonomeren nach Tabelle 1 zugesetzt und nach zu I. 1d) analogen Bedingungen copolymerisiert.

Man erhielt erfindungsgemäß behandelte Pigmente in partikulärer Form Nr. 2 bis 10.

- Tabelle 1: Comonomerengemische aus den Schritten I. 2 d) bis I. 10 d) sowie I. 1 d); Zahlenwerte entsprechen – wenn nicht ausdrücklich anders angegeben – Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der in Schritt d) eingesetzten Comonomeren

Nr.	BA	EHA	EA	MMA	S	AN	MAMol	GMA	BMA-acac	HPA	AM	MAM	AS	MAS	$T_g$ [°C]
1 d)	65,5				30,0		3,0						1,5		-8
2 d)	63,5				31,0				5,0				0,5		-14
3 d)	29,0	20,0		8,0	36,3		4,5						2,2		12
4 d)	37,0				48,8	8,7	3,0				0,5			2,0	32
5 d)	35,0			51,8		7,0	3,2				1,0		2,0		36
6 d)	14,5		25,0	48,3				5,0		4,7		2,5			35
7 d)	20,8		20,0	53,0			2,5					2,5	1,2		38
8 d)		5,0	32,8	50,0				5,0		4,7		2,5			42
9 d)	5,0		30,8	58,0			2,5					2,5	1,2		53
10 d)	10,0		20,0	56,8		7,0	3,2				1,0		2,0		57

## Verwendete Abkürzungen:

	BA	n-Butylacrylat
	EHA	2-Ethylhexylacrylat
5	EA	Ethylacrylat
	MMA	Methylmethacrylat
	S	Styrol
	AN	Acrylnitril
	MAMol	N-Methylolmethacrylamid
10	GMA	Glycidylmethacrylat
	BMA-acac	1,4-Butandiolmonoacrylat-Acetylacetat
	HPA	Hydroxypropylacrylat
	AM	Acrylamid
	MAM	Methacrylamid
15	AS	Acrylsäure
	MAS	Methacrylsäure

## II. Textilkolorierung mit erfindungsgemäß behandeltem Pigment in partikulärer Form

II.1. Textilkolorierung mit erfindungsgemäß behandeltem Pigment in partikulärer Form  
gemäß Beispiel 1

60 g der gemäß Beispiel I.1 hergestellten Pigmentdispersion werden mit 6 g eines wasserlöslichen, statistischen Copolymers auf der Basis von 66% Acrylsäure und 34% Acrylsäureamid (Molmasse  $M_w$  60.000 g/mol) versetzt und auf 1 l mit entmineralisiertem Wasser aufgefüllt.

Die so erhaltene Färbeflotte wurde mittels einem Foulard, Hersteller Fa. Mathis, Typ Nr. HVF12085, auf eine 100%iges Baumwollgewebe aufgeklotzt. Die Flottenaufnahme betrug 85 %. Anschließend wurde das Baumwollgewebe 3 min bei 80°C getrocknet. Daran anschließend wurde das Baumwollgewebe 5 min bei 150°C fixiert

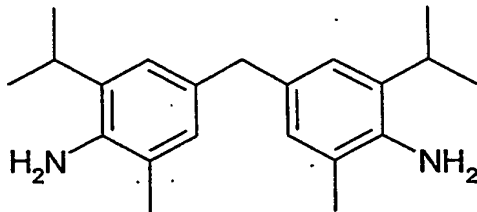
Die Bestimmung der Echtheiten ergab:

	Reibechtheit trocken, DIN EN ISO 105 X 12	4 – 5
	Reibechtheit nass, DIN EN ISO 105 X 12	4
	Waschechtheit, DIN EN ISO 105 C 03	4 – 5
35	Helizarin Reib-Bürst-Wäsche 3/5	4 – 5

Beispiel II. 2. bis II. 10.

Beispiel II.1. wurde wiederholt, jedoch mit den entsprechenden erfindungsgemäß behandelten Pigmenten 2 bis 10.

In Beispiel II.2., II.6. und II.8. wurde zur Herstellung der jeweiligen erfindungsgemäßen Färbeflotte zusätzlich 0,5 Äquivalente



5

kommerziell erhältlich bei Lonza Grp. Lim., Schweiz als 50 Gew.-% Lösung in n-Butanol zugegeben.

10

Mit den erfindungsgemäß behandelten Pigmenten kolorierte Textilien wiesen eine ausgezeichnete Haptik auf. Es wurde gefunden, dass die erfindungsgemäß kolorierten Textilien auch nach mehrmaligem Waschen kein Ausbleichen durch Waschfaltenbruch zu beobachten war.

15

Mit erfindungsgemäß behandelten Pigmenten in der Art von Mischfarben kolorierte Textilien zeigen ausgezeichnete Brillanz bei vorzüglicher Egalität.



## Zusammenfassung

Verfahren zur Behandlung von Pigmenten in partikulärer Form und Verwendung derselben bei der Kolorierung von Textil

5

Verfahren zur Behandlung von Pigmenten in partikulärer Form, umfassend die folgenden Schritte:

- a) Vermischen von Pigment in partikulärer Form mit mindestens einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Stoff,
- 10 b) Dispergieren der so erhältlichen Mischung von Pigment in partikulärer Form und nicht-ionischem oberflächenaktiven Stoff in wässrigem Medium,
- c) Polymerisieren mindestens eines ersten Monomers oder Copolymerisation einer ersten Mischung von Comonomeren in Gegenwart einer Dispersion nach b), wobei wasserunlösliches Polymer oder Copolymer an der Oberfläche der Pigmente in partikulärer Form gebildet wird,
- 15 d) Hinzufügen mindestens eines zweiten Monomers oder einer zweiten Mischung von Comonomeren und Polymerisation oder Copolymerisation.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**